УКРАЇНА

(19) UA (11) 93961 (13) C2

(51) МПК
C03C 8/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) САМООЧИСНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ПОКРИТТЯ

(21) a201000043
(22) 11.01.2010
(24) 25.03.2011
(46) 25.03.2011, Бюл.№ 6, 2011 р.
(72) БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, ШАЛИГІНА ОКСАНА ВОЛОДИМІРІВНА, КУРЯКІН МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
(56) US 4180482 A, 25.12.1979
SU 1662964 A1, 15.07.1991
DE 1966350, 30.03.1972
WO 98/28236 A2, 02.07.1998
DE 19654077 A1, 25.06.1998
GB 3266477, 15.04.1964

(57) Самоочисне каталітичне покриття, що містить фриту, каталізатор окиснення MnO_2, каталізатор розкладання жирів, тугоплавкий наповнювач Al_2O_3, яке **відрізняється** тим, що як каталізатор розкладання жирів містить воластоніт при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

фрита	100
MnO_2	22,5-40
воластоніт	5-22,5
Al_2O_3	5.

Запропонований винахід відноситься до складів склоемалевих покриттів для захисту внутрішньої поверхні сталевих духових шаф побутових плит та спрямований на спрощення очищення нагрівальної побутової техніки від забруднень, що утворюються в процесі приготування страв та виключить необхідність використання миючих засобів.

Одним з найбільш ефективних способів досягнення є застосування покриттів на основі склоемалей з каталітичною дією по відношенню до органічних забруднень на внутрішній поверхні духових шаф з маловуглецевої сталі. Завдяки каталітичним покриттям при приготуванні їжі досягається безперервне очищення шляхом поглинання та каталізу жиру, що потрапив на стінки духової шафи.

Так, відомий склад каталітичної емалі для електростатичного нанесення [1], яка вміщує, мас.%: SiO_2 30 - 55; TiO_2 11 - 20; B_2O_3 0 - 10; оксиди лужних металів 20 - 40; оксиди рідкоземельних елементів 0-5; CaO 0 - 10; BaO 0 - 10; MnO 0 - 10; CuO 2 - 12; Sb_2O_3 0 - 10; Fe_2O_3 1,5 - 10; SnO_2 0 - 10; Ws 0 - 10; MoO_3 0 - 2; V_2O_5 0 - 5.

Недоліком цієї емалі є занадто високе значення температурного коефіцієнту лінійного розширення, що обумовлено її хімічним складом та перешкоджає її застосуванню для отримання каталітичних покриттів на маловуглецевій сталі.

Відома також каталітична композиція для отримання за шлікерним способом самоочисного покриття із вмістом каталізаторів окиснення (оксидів кобальту, купруму та манґану) 10-35мас.% [2].

Недоліком цієї композиції є те, що вона забезпечує розкладання органічних забруднень лише у разі їх малих площин, коли кисень легко надходить до поверхні контакту забруднення з каталізатором окиснення, і не ефективна при наявності великих плям жиру з причини відсутності у її складі каталізаторів розкладання жирів, які руйнують органічні молекули без доступу кисню.

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним вирішенням є самоочисне каталітичне покриття на основі композиції для шлікерного нанесення [3], яка містить, мас. ч.: емалеву фриту або декілька фрит 100; каталізатор окиснення (MnO_2, Mn_2O_3 або CuO) 5 - 50; каталізатор розкладання жирів (цеоліт) 5 - 50; ферит 3 - 40; тугоплавкий наповнювач (Al_2O_3, SiO_2 або TiO_2) 5 - 50. У поєднанні з водою, глиною та електролітами ця композиція утворює стійку суспензію, придатну до нанесення покриттів на металеві деталі. Після випалу ці покриття набувають ефективної каталітичної дії до процесів розкладання та окиснення органічних забруднень.

Але дана композиція призначена для одержання каталітичних покриттів на деталях тільки з алюмінованої сталі при температурах не вище за 560 °С. При випалі покриттів з такої композиції на деталях з маловуглецевої сталі потрібна значно вища температура - 650 - 750 °С. Це необхідно для забезпечення адгезії каталітичних покриттів з

(19) UA (11) 93961 (13) C2

ґрунтовим шаром, температура випалу якого для зчеплення із маловуглецевою сталлю повинна складати не менш 750 °С. Але при температурах випалу каталітичного покриття (650 - 750 °С) починає руйнуватися цеоліт - каталізатор розкладання жирів, що супроводжується зниженням механічної міцності зчеплення каталітичного покриття з ґрунтовим емалевим шаром. Тому композиція за цим винаходом не може застосовуватися для одержання самоочисних каталітичних покриттів духових шаф з маловуглецевої сталі.

В основу винаходу поставлено завдання - розробити склад композиції для одержання за шлікерною технологією самоочисних каталітичних покриттів на внутрішній поверхні духових шаф з маловуглецевої сталі, які б характеризувались міцним зчепленням з ґрунтовим склоемалевим шаром при механічній дії на покриття.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується міститься фрита, каталізатор окиснення MnO_2, каталізатор розкладання воластоніт, тугоплавкий наповнювач Al_2O_3 при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

фрита	100
MnO_2	22,5 - 40
воластоніт	5 - 22,5
Al_2O_3	5

Завдяки наявності в композиції воластоніту, який є стійким до високих температур та підвищує механічну міцність силікатних матеріалів, покриття згідно із винаходом, що є активним по відношенню до окиснення та розкладання жирів, можна отримувати на маловулецевій сталі при температурах вище 650 °С.

Наведений склад композицій забезпечує виконання основних умов для одержання каталітичних емалевих покриттів із достатньо високою здатністю до самоочищення, яка становить 14-18 циклів згідно із методикою стандарту ДСТУ ISO 8291:2005, що у 3 - 4,5 рази більша за таку, що є достатньою для каталітичних емалевих покриттів, а саме 4-6 циклів. За цим стандартом на зразок із самоочисним каталітичним покриттям у різних точках наносять 5 крапель рослинної олії та витримують при температурі 250 ± 10 °С протягом однієї години. Після цього операції нанесення крапель із подальшим нагрівом повторюються, доки у точках нанесення олії не з'явиться блиск. Кількість циклів термічної дії до появи блиску і характеризує здатність покриття до самоочищення.

В лабораторних умовах виготовлено 4 склади запропонованої каталітичної композиції, 2 склади композиції за межами та, для порівняння, композиції-прототипу, що наведені у таблиці 1.

Композиції виготовлялись шляхом сумісного подрібнення у лабораторних фарфорових ступках компонентів до проходження крізь сито 008. Композиції та добавки для отримання стійкої суспензії (5 мас. ч. глини та 0,5 мас. ч. $NaNO_2$) змішували у воді, отриманий шлікер наносили на сталеві пластинки із ґрунтовим шаром, сушили при температурі 120 - 180 °С та випалювали при температурі 660 °С.

Для отриманих із запропонованих каталітичних композицій покриттів визначалася поруватість за методом водопоглинання, міцність зчеплення із ґрунтовим емалевим шаром на вигин емальованих зразків (за п'ятибальною шкалою) та здатність до самоочищення за стандартом ДСТУ ISO 8291:2005.

Показники наведені в таблиці 2, з якої видно, що запропонована каталітична композиція характеризується високою здатністю до самоочищення. Покриття, яке містить цеоліт, має високу здатність до самоочищення, але воно характеризуються зниженою міцністю зчеплення з ґрунтовим шаром. Це пояснюється занадто високою поруватістю таких покриттів, що обумовлено високою температурою їх випалу (660 °С), при якій відбувається інтенсивне руйнування структури цеолітів. Температура початку цього руйнування дорівнює 550 °С [4].

Відхилення від заданих меж складу композиції приводить до помітного зниження ступеню каталітичного самоочищення покриттів або деякого зниження міцності зчеплення з ґрунтовим шаром.

Реалізація винаходу в промисловості дозволить вирішити проблему полегшення очищення духових шаф побутових плит із маловуглецевої сталі шляхом виключення необхідності використання миючих засобів та підвищить споживчий рівень продукції із запропонованими покриттями.

Таблиця 1

Склад композиції, мас. ч.	Композиція-прототип	Композиція за межами	1	2	3	4	Композиція за межами
Фрита	100	100	100	100	100	100	100
MnO_2	25	5	22,5	28	35	40	50
Цеоліт	25	-	-	-	-	-	-
Воластоніт	-	40	22,5	15	7,5	5	2,5
Глинозем	5	5	5	5	5	5	5

Таблиця 2

Властивість	Композиція-прототип	Композиція за межами	1	2	3	4	Композиція за межами
Здатність до самоочищення, цикли	16	10	18	15	16	14	9
Міцність зчеплення каталітичного покриття із ґрунтом, бали	2	4	4	4	4	4	3
Поруватість, %	22	16,7	17,3	17,9	18,5	19,4	20,4

Джерела інформації:

1. Пат. 6429161B1 США, МПК[7] C03C8/16 Catalytic Porcelain Enamel Coating Composition. /T. Souchard, A. Aronica; Ferro France S.A.R.L., №09/582078; Заявл. 8.01.1999; Опубл. 6.08.2002. -4с.

2. Пат. 3718498 США МПК B44D1/02. Catalytic Composition. / P.J. Denny, D.A. Dowden; Imperial Chemical Industries Ltd., № 128684; Заявл. 29.03.1971; Опубл. 27.02.1973.-5 с.

3. Пат. 4180482 США, МПК B01J29/06. Self-Cleaning Catalytic Coating. / A. Nishino, K. Sonetaka, K. Kimura, Y. Watanabe; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. - № 815960; Заявл. 13.06.1978; Опубл. 25.12.1979. - 13 с.

4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976. - 782 с.

Комп'ютерна верстка Мацело В. Підписне Тираж 23 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601